

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 09 DEC 1998

WIPO

PCT

09/509400

DE 98/2860

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Bescheinigung

Die RWE-DEA Aktiengesellschaft für Mineralöl und Chemie in Hamburg/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Aluminiumalkylacetoacetat-Verbindungen, deren Herstellung und Verwendung als Druckfarbenadditive"

am 27. September 1997 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Symbole C 07 C und C 09 D der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 21. Oktober 1998

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Agurks

Patentzeichen: 197 42 828.2

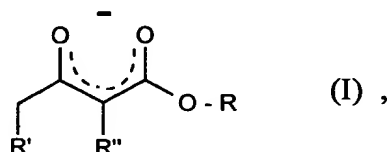
Aluminiumalkylacetoacetat-Verbindungen, deren Herstellung und Verwendung als Druckfarbenadditive

5 Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend Aluminium-alkylacetoacetat - Verbindungen, deren Herstellung und Verwendung als Druckfarbenadditive.

10 Die Verwendung von Aluminiumtrisacetylacetonat und Aluminiumtrisethylacetoacetat in Acrylatklebern, Siliconharzen, Tiefdruckfarben u. ä. als Komponente ist bekannt. Die US 4,221,593 offenbart z.B. die Verwendung von Aluminiumdiisopropoxidmonoethylacetoacetat und Aluminiumtrisethylacetoacetat als Geliermittel für Farbbindemittel. Durch Aluminiumtrisacetylacetonat und Aluminiumtrisethylacetoacetat kann bei entsprechender Reaktionsführung eine
15 Vernetzung des jeweiligen Materials erzielt werden. Solchermaßen behandelte Systeme zeigen anwendungstechnische Vorteile. Sie weisen eine verbesserte Rheologie, höherer Beständigkeit gegen Umwelt- und Temperatureinflüsse oder eine erhöhte Festigkeit (Härte, Klebeverhalten) auf. Aluminiumtrisacetylacetonat weist Nachteile hinsichtlich der Toxizität, hoher Rohstoffkosten, aufwendiger
20 Synthese und des festen Aggregatzustands und der geringen Löslichkeit in allen üblichen Lösemitteln auf. Auch Aluminiumtrisethylacetoacetat zeigt eine geringe Löslichkeit in allen üblichen Lösemitteln und eine starke Tendenz zur Ausfällung fester Bestandteile durch Kristallisationsphänomene.

25 Aufgabe der Erfindung ist es, Aluminium-Verbindungen zu entwickeln, die alle oder zumindest die meisten der vorbeschriebenen Nachteile nicht aufweisen. Insbesondere sollen die Verbindungen als Additive für Druckfarben geeignet sein und demzufolge eine hohe Verträglichkeit mit Druckfarbenbindemitteln insbesondere für den Offsetdruck aufweisen.

Überraschend wurde festgestellt, daß sich hierfür Aluminium-Verbindungen in bestimmten Lösungsmitteln eignen. In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind solche Aluminium-Verbindungen enthalten, die mindestens einen und höchstens 3, vorzugsweise 3, Liganden der folgenden Art aufweisen:



worin

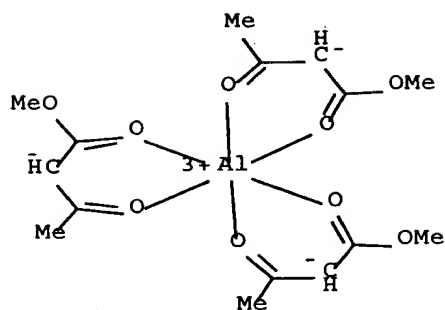
R für einen C1- bis C12-, vorzugsweise C1- bis C4-, Kohlenwasserstoff-Rest steht, der weiterhin 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2, Ether-Bindungen und/oder eine Hydroxygruppe aufweisen kann. Insbesondere bevorzugt ist für R ein C1- bis C2- Alkyl-Rest und

R' und R'' stehen unabhängig voneinander für H und/oder einen C1- bis C4- Alkylrest, vorzugsweise für H und/oder einen C1- bis C2- Alkylrest.

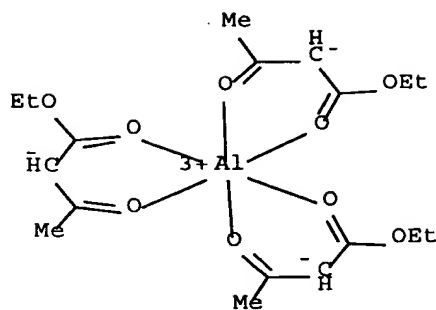
Glykolether-Verbindungen werden als weitere Komponente in der Zusammensetzung eingesetzt.

Weiterhin kann die Aluminium-Verbindung ein Umsetzungsprodukt der oben genannten Aluminium-Verbindungen (A) mit Verbindungen enthaltend Carboxyl- (einschließlich Acyl-), Ester-, Alkoholat- oder Hydroxy-Gruppen sein, wobei die Umsetzungsprodukte Aluminium-Verbindungen sind, die weiterhin mindestens einen der oben bezeichneten Liganden (I) aufweisen.

Besonders geeignete Aluminium-Verbindungen sind Aluminium-tris(methylacetoacetat) II (= Aluminium-Komplex des 3-Oxo-butansäuremethylesters [97494-08-1]), Aluminium-tris(ethylacetoacetat) III [15306-17-9]



II



III

Aluminium-tris(2-hydroxyethoxyethylacetoacetat),
acetoacetat) und Aluminium-tris(benzylacetoacetat).

Aluminium-tris(dodecyl-

Diese Aluminiumverbindungen sind z.B. auf dem Wege der Derivatisierung von Aluminiumalkoholaten, vorzugsweise Aluminiumtriisopropoxid durch eine Ligandenaustausch-Reaktion zugänglich. Hierzu wird Aluminiumtriisopropoxid mit z.B. einer Acetessigsäureester-Verbindung umgesetzt.

10

Problematisch für den Einsatz dieser Aluminium-Verbindungen insbesondere in der Druckfarbenindustrie ist die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels. Verwendbar sind hier Mineralöle, die jedoch den Nachteil aufweisen, daß die Löslichkeit der Aluminium-Verbindungen begrenzt ist und daher nur niedrige Al-Gehalte eingestellt werden können. Geeignete Konzentrationen liegen unter 4 Gew%. Die in der Druckfarbenindustrie häufig genutzten Mineralöle im Siedebereich von 240 bis 310 °C führen in vielen Fällen nicht zu flüssigen Produkten.

Weiterhin muß bei der Auswahl des Lösungsmittels darauf geachtet werden, daß in einigen Verarbeitungsprozessen der Druckfarbenindustrie Verarbeitungstemperaturen bis in den Bereich von 200 °C erreicht werden. Der Zusatz niedrig siedender Lösungsmittel wie niederer Alkohole oder ein Überschuß an Acetessigsäureethylester (Ethylacetoacetat), der für diesen Fall in dem Additiv als weitere Rohstoffkomponente enthalten ist, ist damit ausgeschlossen.

Überraschend wurde gefunden, daß Glykolether-Verbindungen als Lösemittel für die genannten Aluminium-Verbindungen besonders geeignet sind. Glykolether-Verbindungen in Sinne der Erfindung sind oligomere Verbindungen, die im wesentlichen n $-(R-O)-$ Monomer-Einheiten aufweisen, worin R für jedes n unabhängig für einen gesättigten C1- bis C6-, vorzugsweise C2- bis C4-, Kohlenwasserstoff steht, der fakultativ eine weitere -O- Bindung (z.B. als -OH oder -OR - Gruppe) tragen kann, und n von 1 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 4, beträgt. Die Endgruppen (auch der Seitenketten) können -H, -R, -OH oder -OR Gruppen sein, worin R die angegebene Bedeutung hat. Vorzugsweise sind die Endgruppen -OR und -H, bezogen auf ein Molekül. Besonders bevorzugt ist mindestens eine freie OH-Gruppe im Molekül enthalten. Besonders gut eignen sich Diethylenglykol-mono-n-butylether (DENB) und insbesondere der höher siedende Dipropylenglykol-mono-n-butylether (DPNB).

Die Aluminium-Verbindung (A) ist vorteilhafterweise zu mindestens 50 Gew.%, besonders bevorzugt zu mindestens 75 Gew.% in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, bezogen auf die Summe der Komponenten (A) und (B), enthalten. Weiterhin wird die Aluminium-Verbindung (A) vorzugsweise in einer solchen Konzentration eingesetzt, daß ein Aluminiumgehalt der Zusammensetzung von mindestens 3 Gew.% resultiert. Die Glykolether-Verbindung (B) ist vorteilhafterweise zu mindestens 5 Gew.%, besonders bevorzugt zu mindestens 10 Gew.%, jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten (A) und (B), in der Zusammensetzung enthalten.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn das Lösungsmittel zu Beginn der Synthese, also z.B. vor der Zugabe des Alkylacetoactetat-Derivates, anwesend ist bzw. kurz nach der Zugabe des Alkylacetoactat-Derivates zugegeben wird. Als weitere Maßnahme hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Reaktion bei Temperaturen von über 140°C, besser über 160°C und insbesondere über 190°C, zu führen. Über diese Parameter hinaus ist vorzugsweise eine Mindestsynthesezeit von 5 h (bei z.B. über 190 °C) einzuhalten. In dieser Zeit finden eine Reihe von Umesterungs- und Zersetzungsreaktionen statt, die durch die Komplexität des entstehenden Gemisches offenbar eine Kristallisation des Produkts verhindern. Die Reinigung der Produkte kann durch Filtration, ggf. nach Zusatz von Filtrationsmitteln auf Basis von silikatischen Produkten oder Aktivkohle erfolgen.

So erhaltene Produkte sind lagerstabil in Gegenwart von Glas, Metall oder Kunststoffen oder unter sonstigen z.B. durch Umwelt- oder Temperatureinflüsse bedingten Faktoren.

Insbesondere reagiert die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf Verunreinigungen wie Schmutz, Wasser, Rost (Korrosion im Innern des unbeschichteten Fasses) nicht unter Bildung von Kristallen, auch dann nicht, wenn das Gebinde
5 geöffnet wurde und dann unverschlossen stehenblieb. Hierbei wird weniger die Hydrolysereaktion mit der Luftfeuchtigkeit (eine Reaktion mit den Oberschichten des Produkts mit Wasser führt nur zu einer relativ geringen Beschleunigung des Kristallisationsprozesses) als vielmehr die in der Luft enthaltenen Staubpartikel als Auslöser für den Kristallisationsprozeß verantwortlich gemacht.

Die auf diese Weise hergestellten Produkte weisen die für Al-Alkoholat-Derivate
15 einzigartige und überraschende Eigenschaft auf, über einen Zeitraum von mehr als 6 Monaten an der Luft lagerbar zu sein, ohne daß eine Trübung des Produkts durch Ausbildung von Hydrolyseprodukten oder Produktkristallen festzustellen ist. Das Produkt ist auch nach dieser Lagerung fließfähig und weist einen Al-Gehalt auf, der nur unwesentliche Abweichungen gegenüber dem Zustand zu Beginn der Lagerung aufweist.

Zusammengefaßt weist das erfindungsgemäße Produkt folgende Eigenschaften auf:

- Einzigartige Stabilität gegenüber Hydrolyse
- Flüssiger Aggregatzustand trotz ungewöhnlich niedriger Lösemittelkonzentration
- Außergewöhnliche Eigenschaften sowohl in Bezug auf die Nutzbarkeit für UV/EB-härtende Druckfarbenbindemittel, als auch für Offset-Bindemittel auf Basis von Alkydharzen, Kohlenwasserstoffharzen
25 und/oder modifizierten Kolophonium-Harzen.

Die Rheologie von Druckfarben-Bindemitteln wird in der Regel durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung über eine Wechselwirkung z.B. in der Form einer Verknüpfung/Vernetzung von COOH- oder OH-funktionellen Gruppen mit der Aluminium-Verbindung eingestellt. Ist das Angebot an derartigen funktionellen Gruppen groß, reichen wenige Al-Zentren (0,5 bis 2, vorzugsweise etwa 1, Al-Atom je Summe aus COOH-Gruppen und -OH Gruppen bei Säurezahlen von bis ca. 10 mg KOH/g) aus. Ist die Säurezahl (und die OH-Zahl) des zu verdickenden Harzes deutlich niedriger als 10 mg KOH/g, muß zum Erzielen des gleichen Effekts eine höhere Konzentration des aluminiumhaltigen Derivats vorliegen (1 bis 15 Al-Atome je Summe aus -COOH- + -OH - Gruppen, um das Gleichgewicht d.h. die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung zwischen Al-O- und COOH- bzw. OH-Gruppen zu erhöhen.

Entsprechend wird beobachtet, daß die Konzentration der erfindungsgemäß eingesetzten Aluminium - Verbindungen in COOH- und OH-armen Druckfarbenbindemitteln, wie sie häufig in UV/EB-härtenden Systemen auf Basis von Acrylsäureestern genutzt werden, vorteilhafterweise um den Faktor 5-15 höher liegen sollte, als dies in klassischen Bindemitteln unter Beteiligung von Alkyd- und Kolophoniummodifizierten Phenolharzen üblich ist.

In konventionellen Bindemitteln wie Alkydharzen, Kohlenwasserstoffharzen und Kolophonium-modifizierten Phenolharzen werden Konzentrationen von vorzugsweise 0,3 bis 2 Gew.% der Zusammensetzung als Additiv, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew% im Bindemittel (entspricht etwa 0,03 bis 0,1 Gew.% Aluminium im Bindemittel), verwendet. In UV/EB-härtenden Druckfarbenbindemitteln werden dagegen höhere Additivkonzentrationen von vorzugsweise 1 bis 10 Gew.% Additiv im Bindemittel (entspricht etwa einem Aluminiumgehalt von 0,06 bis 0,6 Gew.% Al) genutzt, um vernetzte Strukturen aufzubauen.

Da UV/EB-härtende Druckfarbenbindemittel aufgrund ihrer reaktiven Doppelbindungen nur eine begrenzte Temperaturbelastbarkeit aufweisen (bei Überschreiten der thermischen Grenzen droht die vorzeitige Aushärtung durch Polymerisation) ist der Prozeß der rheologischen Modifizierung bei niedrigeren Temperaturen als in klassischen Bindemitteln auf Basis von Alkydharzen und Kolophonium-modifizierten Phenolharzen durchzuführen. Dies führt dazu, daß wenig reaktive, relativ hydrolysestabile Al-Alkoholat-Derivate nicht zu einer hinreichenden Reaktionsgeschwindigkeit führen.

In diesem Zusammenhang ist es überraschend, daß die Anwendung der erfindungsgemäßen Aluminiumalkylacetoacetat-Zusammensetzungen in einem Polyester- oder Acrylsäureester-basierten Bindemittel mit Säure- und OH-Zahlen < 2 mgKOH/g zu den effektivsten Ergebnissen in Bezug auf die notwendige Al-Konzentration und die rheologischen Eigenschaften des Bindemittels führt.

Obwohl die erfindungsgemäße Aluminiumalkylacetoacetat-Zusammensetzungen eine niedrige Reaktivität besitzt, wird in Relation zum Al-Gehalt bei diesem Additiv im untersuchten System eine weit höhere Effektivität erzielt als bei allen anderen Al-Alkoholaten oder deren Derivaten des Standes der Technik.

Die erfindungsgemäß additivierten Druckfarben enthalten weiterhin farbgebende Zusätze wie Ruß, anorganische Pigmente, organische Pigmente und/oder lösliche organische Farbstoffe. Erfindungsgemäß finden die additivierten Druckfarben hauptsächlich im Offsetdruck Verwendung. Solche Druckfarben enthalten weiterhin Polyester- oder Polyacrylsäureester-Verbindungen als Bindemittel, die vorzugsweise zur Vernetzung durch Hitze, elektromagnetische Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, oder Elektronenstrahl geeignete Gruppen, wie reaktive Doppelbindungen, enthalten. Daneben können Initiatoren für die entsprechende Vernetzungsreaktion in den Druckfarben enthalten sein. Solchermaßen ausgestattete Druckfarben gewährleisten eine sekundenschnelle Trocknung.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind weiterhin geeignet zur rheologischen Modifizierung von physikalisch trockenen Druckfarben auf Basis von Alkydharzen, modifizierten Kolophoniumharzen oder Kohlenwasserstoffharzen.

5

Beispiele

Beispiel 1

119,2 g Aluminiumtriisopropoxid (AIP) wurde mit 42,7 g Diethylenglycol-mono-n-butylether (DnB) vermischt und auf 130 bis 140 °C erhitzt. 227,8 Ethylacetoacetat (EAA) wurde bei Sumpftemperaturen bis 180 °C so zudosiert, daß parallel eine destillative Entfernung von 2-Propanol (IPA) aus dem Reaktionsgemisch erfolgte. Die Filtration ergab ein gelborangenfarbenes klares Produkt, das nach Zusatz eines Impfkristalls bei Lagerung an der Luft nach ca. 4 Tagen Kristalle bildete.

15

Beispiel 2

419 g AIP wurden bei 100 °C vorgelegt und mit Dipropylenglycol-mono-n-butylether (DPnB) versetzt. Nach Aufheizen auf 130 °C wurde EAA innerhalb von 90 Min. zugesetzt. Gleichzeitig wurde IPA destillativ entfernt. Nach Beendigung der Zugabe wurde destilliert, bis die Kopftemperatur sank. Die Sumpftemperatur erreichte dabei maximal 170 °C. Die anschließende Filtration ergab ein klares gelbes Produkt, das in Gegenwart eines Impfkristalls bei Lagerung an der Luft innerhalb von 4 Wochen Kristalle ausbildete.

20

Beispiel 3

1 mol Aluminium-sec.butoxid (ASB) wurde auf ca. 140 °C erhitzt und mit einem Gemisch aus 3 mol Methylacetoacetat (MAA) und 80 g DEnB versetzt. IPA wurde über Kopf abgezogen. Anschließend wird die Sumpftemperatur auf 180 °C erhöht und weiter destilliert. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde abgekühlt und durch Filtration ein gelborangenfarbenes klares Produkt erhalten. In Gegenwart von Impfkristallen und Lagerung an der Luft wurde die Bildung eines Feststoffs nach ca. 4 h beobachtet.

Beispiel 4

3 mol AIP wurden mit 220 g DPnB versetzt und auf 190 °C erhitzt. 9 mol EAA wurden bei dieser Temperatur über einen Zeitraum von 5 h zugesetzt und zeitgleich IPA durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nach Abkühlen und Filtration wurde ein orangefarbenes klares Produkt mit einer Al-Konzentration von 5,7 Gew.% erhalten, das in Gegenwart von Impfkristallen über einen Zeitraum von 6 Monaten an der Luft gelagert werden konnte, ohne daß eine Abscheidung von Feststoffen beobachtet wurde.

Beispiel 5

947 g AIP wurden mit 1810 g EAA innerhalb von 1,5 h so zur Reaktion gebracht, daß entstehendes Destillat abgezogen wurde. Nach erfolgter Zugabe wurde die Sumpftemperatur auf 180 °C angehoben, zur Entfernung von Leichtsiedern Vakuum angelegt und auf Filtrationstemperatur abgekühlt. Die Filtration ergab ein Produkt, das in IPA gelöst werden kann. Die hierbei erreichbare Al-Konzentration in lagerstabiler Lösung betrug max. 1 Gew.%.

Beispiel 6

Das Beispiel 6 wurde entsprechend Beispiel 5 durchgeführt. Im Unterschied aber mit abschließender Lösung in einem Druckfarben-typischen Mineralölschnitt der Siedelage von 260 bis 290 °C statt in IPA. Al-Konzentration über 3 Gew.% führ-

5 ten zu Produkten, die bei Raumtemperatur innerhalb von 24 h Kristalle ausbilden.

Beispiel 7

Das Beispiel 7 wurde entsprechend Beispiel 1 durchgeführt. Im Unterschied aber mit der DPnB-Zugabe nach der Reaktion von AIP mit EAA. Das erhaltene Produkt kristallisierte innerhalb weniger Stunden nach Filtration und Abkühlung aus.

Beispiel 8

Ein Standard-Heatset-Firnis auf Basis eines Phenol-modifizierten Kolophoniumharzes (3 Teile) und eines Isophthalsäure-basierten Alkydharzes (2 Teile) sowie eines Mineralöls mit einem Siedebereich von 260 bis 290 °C (3 Teile) wurden bei einer Temperatur von 180 °C mit 0,6 bis 2,5 Gew.% des Produkts aus Beispiel 4 unter intensiver Rührung versetzt und für 15 - 60 Minuten bei dieser Temperatur belassen und anschließend abgekühlt. Das Harzgemisch wies eine Säurezahl von ca. 10 und eine OH-Zahl von ca. 30 auf. Durch die Additivierung entstand aus dem Firnis mit Newton'schem Fließverhalten ein homogenes und strukturviskoses Bindemittel mit Fließgrenze. Die exakten rheologischen Eigenschaften konnten durch geringfügige Variation der Additivkonzentration in der gewünschten Weise

15 eingestellt werden.

20

25

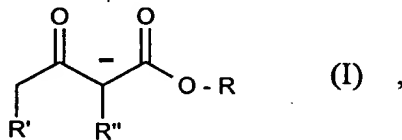
Beispiel 9

Ein UV/EB-härtbares Acrylatharz (Säurezahl < 1 mgKOH/g, OH-Zahl < 2 mgKOH/g, Newton'sche Rheologie) wurde in Gegenwart von 1 - 5 Gew.% des in
5 Beispiel 4 erhaltenen Produkts auf eine Temperatur von 100 °C erhitzt. Erhalten wurde ein von starker Strukturviskosität geprägtes Bindemittel für Druckfarben, dessen Rheologie durch entsprechende Einstellung des Al-Gehaltes an die Erfordernisse angepaßt werden konnte.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend

(A) eine oder mehrere Aluminium-Verbindungen, die mindestens einen Liganden pro Aluminium - Atom der folgenden Art aufweisen:



worin

R für einen C1- bis C12- Kohlenwasserstoffrest steht, der weiterhin 1 bis 4 Ether-Bindungen und/oder eine Hydroxygruppe aufweisen kann und

R' und R'' unabhängig voneinander für H und/oder einen C1- bis C4-, Kohlenwasserstoffrest stehen und

(B) eine oder mehrere Glykolether-Verbindungen.

2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aluminium-Verbindung (A) zu mindestens 50 Gew%, vorzugsweise zu mindestens 75 Gew.%, jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten (A) und (B), in der Zusammensetzung enthalten ist.

3. Zusammensetzungen einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Aluminium-Verbindung Aluminium-tris(methylacetoacetat) und/oder Aluminium-tris(ethylacetoacetat) ist.

4. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glykoether-Verbindung eine Verbindung ist, die n $-(R-O)-$ Einheiten aufweist, worin R, unabhängig von n, für einen gesättigten C1- bis C6-, vorzugsweise C2- bis C4-, Kohlenwasserstoff steht und n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 10, vorzugsweise 2 und 4, steht.

5. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glykoether-Verbindung Dipropylenglykol-mono-n-butylether und/oder Diethylenglykol-mono-n-butylether ist.

6. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung zusätzlich Polyester- oder Polyacrylsäureester-Verbindungen enthält.

7. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung zusätzlich farbgebende Zusätze wie Ruß, anorganische Pigmente, organische Pigmente und/oder löslich organische Farbstoffe enthält.

8. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zusammensetzung durch Umsetzung eines C1- bis C12-Aluminiumalkoholates mit einer 3-Oxo-Carbonsäureester-Verbindung bei Temperaturen von über 140°C, vorzugsweise über 160°C in Gegenwart eines Glykoethers herstellt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Produkt / die Zusammensetzung über 1 bis 10 h, vorzugsweise über 4 bis 8 h, während oder nach der Umsetzung bei über 140°C hält.

10. Zusammensetzung herstellbar nach einem der Verfahren gemäß den Ansprüchen 8 bis 9.

11. Verwendung der Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 und 10 als Additiv für farbgebende Zusammensetzungen.

12. Verwendung gemäß Anspruch 11 als Druckfarbenadditiv.

13. Verwendung gemäß Anspruch 11 als Additiv für strahlungs- oder elektronenstrahl-härtende Druckfarben.

14. Verwendung der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 11 bis 13 in einer Konzentration von 0,2 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Bindemittel in der farbgebenden Zusammensetzung.

Zusammenfassung

- 5 Die Erfindung stellt Zusammensetzungen bereit, die Aluminiumtrisalkylacetoacetat-Verbindungen und Glykolether enthalten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung, insbesondere als Druckfarbenadditiv zur Modifizierung des rheologischen Verhaltens.

10
15

20

25

30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)